Über

Stickstoffderivate einiger O-Chlorphosphine und O-Oxychlorphosphine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Oswald Goldacker

aus Ennewitz (Prov. Sachsen).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vor ungefähr 60 Jahren wurde von Gerhardt das Phospham, eine der ersten Phosphorstickstoffverbindungen, dargestellt, und seit dieser Zeit lieferte dieses Gebiet für eine Reihe von Chemikern den Gegenstand eifriger Untersuchungen und, da dieselben vielfach von einander abweichende Resultate ergaben, Grund zu manch wissenschaftlichem Streite. Die älteren Chemiker gingen fast sämtlich von der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride und Oxyde des Phosphors aus, während neuerdings Stokes die Phosphorsäureäther zum Ausgangspunkte wählte. Nach Rose[1] nimmt Phosphortrichlorid 5 Moleküle, nach Perry 4 Moleküle Ammoniak auf, jedoch ist das entstehende Produkt, welches er Phosphorchlorür-Ammoniak nannte, kein einheitlicher Körper. Auch das durch Einwirkung von Ammoniak (5 Mol.) auf Phosphorpentachlorid entstandene Produkt stellte sich als ein Gemenge heraus, denn der ätherische Auszug ergab Chlorphosphorstickstoff $P_3N_3Cl_6$. Gerhardt[2] erhielt durch Glühen des mit Ammoniak gesättigten Phosphorpentachlorids einen festen Körper von der Zusammensetzung PN_2H und nannte ihn Phospham. Rose, Liebig und Wöhler[3] erhielten dieselbe Verbindung aus den Chloriden des Phosphors und Chlorammonium,

[1] Ann. Phys. p. 368; 28, p. 529.
[2] Centralblatt 1847, p. 36.
[3] Ann. chim. phys. 18, p. 188; 20, p. 255.

gaben ihr aber die Formel PN_2 und belegten sie mit dem Namen »Phosphorstickstoff«. Ferner wurde das Phospham von Pauli[1] dargestellt und zwar durch Erhitzen von Phosphorpentasulfid mit Chlorammonium, oder von Phosphor (Phosphorcalcium) mit Chlorammonium und Schwefel. Seine Analyse ergab jedoch noch weniger Stickstoff als der Formel PN_2H entspricht. Das Phospham charakterisierte sich als ein weisses, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft oxydiert. Bei Luftabschluss schmilzt es weder noch verdampft es. Mit Wasser erhitzt, liefert es nach Gerhardt Metaphosphorsäure und Ammoniak, mit Kali oder Ätzbaryt geschmolzen, entsteht unter Feuererscheinung Phosphat und Ammoniak.

Der von Salzmann[2] durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid entstandene Körper hatte die Zusammensetzung $H_4P_3N_3$ und wurde von ihm als ein Gemisch nahezu gleich zusammengesetzter Körper aufgefasst. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid erhielt Schiff[3] eine weisse amorphe Masse von der Zusammensetzung $PO(NH_2)_3$, welche er Orthophosphorsäuretriamid oder Phosphoryltriamid nannte. Das Amid blieb durch Wasser, Alkalien und verdünnte Säuren unangegriffen, wogegen mit Königswasser und konzentrierter Schwefelsäure eine vollständige Zersetzung eintrat.

Neben dieser Verbindung stellte er die Phosphaminsäure $PONH_2(OH)_2$ dar, welche sich als Ammoniumsalz beim Zusammentreffen von Phosphorpentoxyd mit Ammoniak unter Wärmeentwicklung ausschied. Die freie Säure liess sich aus dem Calciumsalz mittelst Schwefelsäure isolieren und erwies sich als eine halbfeste, unkrystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche beim

[1] Ann. 101, p. 141.
[2] Ber. 1874, p. 494.
[3] Ann. 101, p. 299—300.

Erhitzen in Ammoniak und Phosphorsäure zerfiel. Die aus dem phosphaminsauren Ammonium dargestellten Salze sind bis auf die der Alkalien wasserunlöslich.

Spätere Untersuchungen auf diesem Gebiete, welche von Gladstone[1] und von Mente[2] angestellt wurden, liessen die Existenz des von Schiff beschriebenen Phosphoryltriamides als zweifelhaft erscheinen. Gladstone gelang es bei seinen umfangreichen Arbeiten über die Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphoroxychlorid in keinem Falle, das Phosphorsäureamid Schiff's zu erhalten. Da Letzterer sowohl als auch Gladstone ihre Angabe aufrecht erhielten, so blieb der Streit unentschieden. Die Angaben Gladstone's wurden später von Mente unterstützt. Derselbe lies Ammoniumcarbamat auf Phosphoroxychlorid einwirken und stellte fest, dass der Schiff'sche Körper weder hiermit noch mit Ammoniakgas entstehen kann. Als Einwirkungsprodukt von Carbonat auf Phosphoroxychlorid erhielt er ein weisses staubendes Pulver, welches sich in Wasser leicht löste, während die mittelst Ammoniakgas erhaltene wasserunlösliche Substanz sich nicht als Schiff's Amid erwies, sondern mit einer der später angeführten Gladstone'schen Säuren identisch war.

Auch die Phosphaminsäure Schiff's ist nach Mente ein nicht homogener Körper Wie schon erwähnt, stellte Gladstone[3] durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid eine Reihe von Säuren dar, welche er nach Laurent's Vorgange als Aminsäuren der kondensierten Phosphorsäuren auffasste und mit folgenden Namen belegte:

1) Pyrophosphaminsäure = $\begin{array}{l} PO\begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases} \\ PO\begin{cases} O \\ OH \\ OH, \end{cases} \end{array}$

[1] Journ. Soc. Chem. 2, p. 225; 4, p. 1 und 290; 6, 261; 7, p. 15.

[2] Ann. 248, p. 237.

[3] Journ. of the chem. soc. 7, p. 55 (1869).

2) Pyrophosphordiaminsäure $= P_2O_3 \begin{cases} (NH_2)_2 \\ (OH)_2, \end{cases}$

3) Pyrophosphortriaminsäure $= P_2O_3 \begin{cases} (NH_2)_3 \\ OH, \end{cases}$

4) Pyrophosphornitrilsäure $= P_2O_3 \begin{cases} N \\ OH, \end{cases}$

5) Tetraphosphordiaminsäure $= P_4O_7 \begin{cases} (NH_2)_2 \\ (OH)_4, \end{cases}$

6) Tetraphosphortetraminsäure $= P_4O_7 \begin{cases} (NH_2)_4 \\ (OH)_2, \end{cases}$

7) Tetraphosphorpentazotsäure $= P_4O_7 \begin{cases} (NH_2)_4 \\ NH, \end{cases}$

8) Tetraphosphortetrimidsäure $= P_4O_7 \begin{cases} (NH_2)_2 \\ (NH)_2. \end{cases}$

Nur die drei ersten Säuren sind von Gladstone genauer, die übrigen bei weitem nicht genügend untersucht.

Die Bezeichnungsweise dieser Säuren wurde durch Untersuchungen Mente's in Frage gestellt. Infolge der von Gladstone selbst beobachteten Thatsache, dass seine Pyrophosphordiaminsäure und -aminsäure beim Kochen mit Bariumhydroxyd oder Kalilauge kein Ammoniak entwickeln, sodann durch die von Gladstone an der Pyrophosphortriaminsäure beobachtete Mehrbasizität glaubt sich Mente berechtigt, die Säuren Gladstone's als Imidosäuren aufzufassen. Diese Annahme wurde von ihm durch weitere Untersuchungen mit ziemlicher Sicherheit bewiesen.

Er betrachtet daher die Pyrophosphaminsäure als Imidodiphosphorsäure:

$$NH < \begin{matrix} PO < \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \\ PO < OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad HO-PO < \begin{matrix} O \\ NH \end{matrix} > PO-OH,$$

die Pyrophosphordiaminsäure als Diimidodiphosphorsäure:

$$NH < \begin{matrix} PO < \begin{matrix} OH \\ NH \end{matrix} \\ PO < OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad HO-PO < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > PO-OH,$$

und die Pyrophosphortriaminsäure als Diimidodiphosphormonaminsäure:

$$NH\begin{cases}PO\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}\\PO\begin{cases}NH\\OH\end{cases}\end{cases} \text{ oder } HO-PO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}PO-NH_2.$$

Die neuesten Forschungen auf dem Gebiete des Phosphorstickstoffs gingen von Stokes[1] aus. Nach ihm ihm ist Gerhardt's Phosphamid wahrscheinlich ein komplexer Körper, indem er die Darstellungsweise aus Phosphorpentachlorid und Ammoniak in Betracht zieht. Die übrigen Körper dieser Klasse, die meistens durch Einwirkung trockenen Ammoniaks auf Phosphorpentachlorid dargestellt worden sind, betrachtet er ebenfalls als solche komplexer Natur, welche mehr als 1 Atom Phosphor enthalten. — Er stellte das erste einfache Amid der Orthophosphorsäure, die Monoamidoorthophosphorsäure $PO(NH_2)(OH)_2$ dar. Indem er die Unmöglichkeit, die Zersetzung der durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid entstehenden Produkte mittelst Wasser zu regeln, erkannte, wählte er zur Darstellung dieser Säuren die entsprechenden Äther der Phosphorsäure zum Ausgangspunkte. So stellte er zuerst das Monoamid der Diphenyl-O-Phosphinsäure $(C_6H_5O)_2PO.NH_2$ dar, welche unabhängig hiervon auch von mir dargestellt wurde, und spaltete diese Verbindung durch Verseifen mit Alkalien. Aus der abgekühlten Lösung fiel nach dem Ansäuren mit starker Essigsäure und nach Zusatz von Alkohol das saure Kaliumsalz der Monoamidophosphorsäure $PO.NH_2.OK.OH$ in Gestalt sechsstrahliger wasserfreier Sterne oder in Rhomboëdern aus, die in warmer wässriger Lösung leicht zersetzlich sind. Die freie Säure erhielt er aus dem Bleisalz durch Suspension in Eiswasser und Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff. Nach Zusatz der fünffachen Menge Alkohol zum Filtrat

---

[1] Ber. 26 (1893) IV, p. 755 u. 27 (1894) I. p. 565.

fiel sie krystallinisch aus. Die Säure ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und besitzt einen süsslichen Geschmack. An der Luft verändert sie sich und wird teigig.

Auf ähnliche Weise stellte Stokes auch die Diamidoorthophosphorsäure:

$PO(NH_2)_2OH$ oder vielleicht $P(NH_2)(NH)(OH)_2$

dar, indem er von der Verbindung $C_6H_5OP\begin{matrix}O\\(NH_2)_2\end{matrix}$ ausging. Dieselbe ist krystallinisch, beständig im trockenen Zustande und leicht durch Säuren zersetzbar, wird dagegen kaum durch kochende Alkalien angegriffen. Von besonderem Interesse ist es, dass diese Säuren nicht nur die gewöhnlichen Salze, sondern auch auf dem Wege der Addition von Basen Salze des Diamides der pentabasischen Phosphorsäure $P\begin{matrix}(NH_2)_2\\(OH)_3,\end{matrix}$ auch Diamidotrihydroxylphosphorsäure genannt, liefert.

Analog dieser Darstellungsweise für Amidoorthophosphorsäuren versuchte ich ähnliche Spaltungsprodukte aus den von mir dargestellten Einwirkungsprodukten substituierter Amine auf O-Oxychlorphosphine, z. B. aus der Verbindung $(C_6H_5O)_2{=}P\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)_2,\end{matrix}$ eine Säure von folgender Zusammensetzung $(OH)_2{=}P\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)_3\end{matrix}$ herzustellen, konnte sie jedoch nicht erhalten, da stets eine doppelte Spaltung, sowohl bei der Äther- als auch bei der Stickstoffgruppe eingetreten war. Die von Stokes zwecks Darstellung der Amidoorthophosphorsäuren hergestellten Amide der Phenol-O-Phosphinsäure veranlassten Fr. Hoffmann[1] zur Darstellung einiger analoger Verbindungen, des Diamides der Parakresol-O-Phosphinsäure

[1] Inaugural-Dissertation, Rostock 1895.

$CH_3C_6H_4OP\begin{matrix}=O\\ \diagdown(NH_2)_2\end{matrix}$ und des Amides der Diparakresyl-Phosphinsäure $(CH_3C_6H_4O)_2P\begin{matrix}=O\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$. Auch auf den Diäthylester der Parakresol-O-Phosphinsäure liess er Ammoniak einwirken und erzielte dadurch ein Monoamid desselben von folgender Zusammensetzung:

$$CH_3C_6H_4OP\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =O\\ \diagdown OC_2H_5.\end{matrix}$$

Die zweite Äthylgruppe war selbst durch Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr nicht zu ersetzen. Ausserdem lieferte er den Beweis, dass selbst Mono- und Di-substituierte Amine diese Reaktionsfähigkeit zeigen, indem er Isodibutylamin und den Diäthylester in Wechselwirkung brachte und dadurch die analog zusammengesetzte Verbindung $CH_3C_6H_4OP\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ =O\\ \diagdown N(C_4H_9)_2\end{matrix}$ erhielt.

Ich liess daher nach Hofmann's Methode wässriges bezw. alkoholisches Ammoniak auf die Phosphinsäure-Chloride und -Diäthylester des α- und β-Naphtols, des Phenols und der zweiwertigen Phenole Resorcin und Hydrochinon einwirken und erhielt von den beiden ersten Gruppen eine Reihe wohl charakterisierter und gut krystallisierender Verbindungen, während die letzte Gruppe (Resorcin und Hydrochinon) nur negative Resultate ergaben.

Bei den Einwirkungsprodukten der Di-substituierten Amine auf Diphenyl-O-Oxychlorphosphin machte ich die Beobachtung, dass die Anfangsglieder der Amine mit gerader Anzahl Kohlenstoffatomen (Äthyl-, Butyl- etc.) gut krystallisierende und beständige Verbindungen, dagegen die mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatomen (Propyl- etc.) flüssige, nicht ohne Zersetzung destillierbare Körper

liefern. Auch die Einwirkungsprodukte der Amine auf primäres Phosphin sind flüssig.

Ausser den eben erwähnten Verbindungen stellte ich noch eine Reihe von Einwirkungsprodukten des Phenylhydrazins auf O-Oxychlorphosphine und O-Chlorphosphine dar, welche als Hydrazide und Hydrazone bezeichnet wurden.

Ph. Kunz[1] gelang es zuerst Dihydrazide der α- und β-Naphtol-O-Phosphinsäuren $C_{10}H_7OPO(NH.NHC_6H_5)_2$ darzustellen. Es sind dies weisse gut krystallisierte und beständige Körper. Auch Phenylhydrazinsalze der Naphtol-O-Phosphinigen und Naphtol-O-Phosphinsäure liessen sich leicht erhalten. So stellte er die Phenylhydrazinsalze der α- und β-Naphtol-O-Phosphinigen-Säure $= C_{10}H_7OPO_2HNH_3NHC_6H_5$, die neutralen Salze der α- und β-Naphtol-O-Phosphinsäure $= C_{10}H_7OPO(ONH_3NHC_6H_5)_2$, die sauren Salze $= C_{10}H_7OPO<\begin{matrix}OH\\ ONH_3NHC_6H_5\end{matrix}$ und das Phenylhydrazinsalz der Di-β-Naphtol-O-Phosphinsäure $= (C_{10}H_7O)PO.ONH_3.NHC_6H_5$ dar, welche sämmtlich beständige feste Körper bilden.

Hofmann gelangte zu den Hydrazonen des Parakresol- und Phenol-O-Chlorphosphins, die Ph. Kunz vergeblich von den entsprechenden Naphtolverbindungen darzustellen versuchte. Ersterer schlug zur Bildung dieser Körper denselben Weg ein, der Oster[1] bei der Darstellung ähnlicher Verbindungen, z. B. $HO-P=N-NHC_6H_5$, zum Ziele geführt hatte. Auch ich benutzte diesen Weg und erreichte das, was Ph. Kunz nicht gelungen war, nämlich die Bildung der Hydrazone des α- und β-Naphtol-O-Chlorphosphins. Die O-Chlorphosphine der zweiwertigen Phenole (Resorzin und Hydrochinon) liefern durch Einwirkung von Phenylhydrazin Dihydrazone.

[1] Ber. 1894 II, p. 2559.

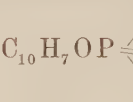
[1] Annalen 270.

Neben einigen Mono- und Dihydraziden stellte ich auch das Tetrahydrazid des Resorcin-O-Chlorphosphins dar. Die letzte Klasse von Körpern sind beständige feste Körper zum Unterschied von den Hydrazonen, welche sich nach einiger Zeit zersetzen. Im Verlauf meiner Untersuchungen musste ich mir eine Reihe bereits bekannter O-Chlorphosphine und O-Oxychlorphosphine darstellen, so die des Naphtols nach Ph. Kunz, die des Phenols nach Jacobsen und die der zweiwertigen Phenole nach Knauer und kann die von diesen Herren veröffentlichten Angaben über die Darstellungsweise und Eigenschaften dieser Körper nur bestätigen.

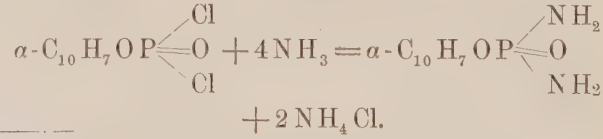
Experimenteller Teil.

I. Einwirkungsprodukte von konzentriertem Ammoniak auf O-Oxychlorphosphine und O-Phosphinsäureester.

Diamid der α-Naphtol-O-Phosphinsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung schlug ich denselben Weg ein, auf welchem Fr. Hofmann[1] zur entsprechenden Parakresolverbindung gelangte. Demnach liess ich α-Naphtol-O-Oxychlorphosphin auf sogenanntes »doppeltes« wässriges Ammoniak, welches im Überschuss vorhanden war, einwirken. Zu diesem Zweck wurde das O-Oxychlorphosphin tropfenweis zu dem gut gekühlten Ammoniak zugegeben. Unter starker Entwicklung dicker weisser Nebel und unter prasselndem Geräusch trat die Reaktion ein, indem ein voluminöser weisser Niederschlag entstand. Die Reaktion verlief folgendermassen:



[1] Inaugural-Dissertation, Rostock 1895.

Der Niederschlag bestand also aus dem in Wasser unlöslichen Diamid der α-Naphtol-O-Phosphinsäure und einem Teil ungelösten Chlorammoniums. Dieser wurde auf ein glattes Filter gebracht und hierauf so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des Waschwassers keine Chlorreaktion ergab. Das gereinigte und getrocknete Diamid löste ich in heissem Alkohol, woraus es sich beim Verdunsten desselben in glänzend weissen Blättchen abschied. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Chloroform und Äther, löslich in Alkohol. Das Diamid schmilzt konstant bei 187 ° C. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1510 g Substanz lieferte bei 15 ° C. und 774 mm Barometerstand 16,2 ccm, entsprechend 0,01934 g Stickstoff.

Auf Prozente umgerechnet: 12,80 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7OP\begin{matrix}NH_2\\O\\NH_2\end{matrix}$	
12,61 % N.	12,80 % N.

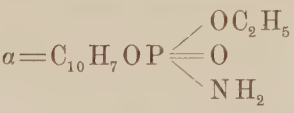
Einige Versuche, den Phosphor nach der Methode von Carius zu oxydieren, misslangen. Ich nahm die Oxydation daher auf trockenem Wege durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrome vor.

0,2310 g Substanz lieferte 0,1161 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0324 g Phosphor.

In Prozenten ausgedrückt: 14,02 % P.

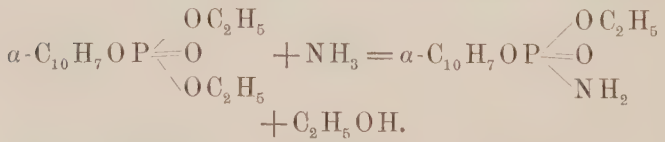
Berechnet für:	Gefunden:
$\alpha = C_{10}H_7OP\begin{matrix}NH_2\\O\\NH_2\end{matrix}$	
13,96 % P.	14,02 % P.

Monoamid des Athylesters der α-Naphtol-O-Phosphinsäure.



Ein Versuch, das Monoamid durch allmähliches Eintragen des Äthylesters der α-Naphtol-O-Phosphinsäure in alkoholischen Ammoniak zu erhalten, blieb ohne Erfolg. Ich schmolz daher ein Gemisch reinen Äthylesters mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak in ein Rohr ein und erhitzte dasselbe im Wasserbad einige Stunden auf 100 ° C. Nach dem Erkalten goss ich den Inhalt des Rohrs in eine Glasschale und verdampfte den überschüssigen Alkohol und das Ammoniak, wobei eine zähe braune Masse hinterblieb. Nachdem diese einige Wochen im evakuierten Exsikkator gestanden hatte, schied sich aus ihr das Monoamid in weissen Körnchen ab. Diese wurden auf porösen Thonplatten durch Abspülen mit Äther von der anhaftenden Mutterlauge befreit und getrocknet, sodann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Die Reaction war nach folgender Gleichung verlaufen:



Das Monoamid krystallisiert in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 167 ° C. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte folgende Zahlen:

0,13 g Substanz gab bei 15,2 ° C. und 772 mm Barometerstand 6,2 ccm, entsprechend 0,0073475 g Stickstoff.

Zu Prozenten umgerechnet: 5,65 % N.

Berechnet für: Gefunden:

$$\alpha\text{—}C_{10}H_7OP\begin{cases}OC_2H_5\\=O\\NH_2\end{cases}$$

5,57 % N. 5,65 % N.

Diamid der β-Naphtol-O-Phosphinsäure.

$$\beta C_{10}H_7OP\begin{cases}NH_2\\=O\\NH_2.\end{cases}$$

Diese Verbindung bildete sich analog der α-Verbindung durch Eintragen von β-Naphtol-O-Oxychlorphosphin in gut gekühltes konzentriertes Ammoniak und wurde durch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser von dem noch ungelösten Chlorammonium befreit. Aus seiner Lösung in heissem Alkohol schied sich das Diamid in glänzend weissen Blättchen ab, welche bei 195 ° C. schmelzen und in Wasser, Äther und Chloroform unlöslich sind.

Stickstoffbestimmung:

0,1340 g Substanz lieferte bei 16 ° C. und 775 mm Barometerstand 14,4 ccm, entsprechend 0,0171067 g Stickstoff.

Zu Prozenten umgerechnet: 12,74 % N.

Berechnet für: Gefunden:

$$\beta C_{10}H_7OP\begin{cases}NH_2\\=O\\NH_2\end{cases}$$

12,61 % N. 12,74 % N.

Phosphorbestimmung.

Die Bestimmung des Phosphors fand durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrome statt.

0,1855 g Substanz lieferte 0,0914 g $Mg_2P_2O_7$,
entsprechend 0,02555 g Phosphor.

Umgerechnet zu Prozenten: 13,77 % P.

Berechnet für:		Gefunden:
	NH_2	
$\beta C_{10}H_7OP$	O	
	NH_2	
13,96 % P.		13,77 % P.

Monoamid des Äthylesters der β-Naphtol-O-Phosphinsäure.

$$\beta C_{10}H_7OP\begin{matrix}OC_2H_5\\=O\\NH_2\end{matrix}.$$

Einige Kubikcentimeter reinen Äthylesters wurden mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr 3 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Die Einwirkung beider fand erst in Höhe der Siedetemperatur des Wassers statt. Auch diese Verbindung blieb nach dem Einengen noch in Lösung, krystallisierte jedoch schon nach einigen Tagen aus. Das Monoamid löst sich leicht in Alkohol und krystallisiert daraus mikrokrystallinisch. Ebenso leicht ist es in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Äther und Chloroform. Es schmilzt konstant bei 179° C.

Stickstoffbestimmung.

0,1 g Substanz lieferte bei 9° C. und 777,5 mm Barometerstand 4,7 ccm, entsprechend 0,0057776 g Stickstoff.

Berechnet für:		Gefunden:
	OC_2H_5	
$\beta C_{10}H_7OP$	O	
	NH_2	
5,57 % N.		5,77 % N.

Diamid der Phenol-O-Phosphinsäure.

$$C_6H_5OP\begin{matrix}NH_2\\=O\\NH_2\end{matrix}$$

Ebenso reaktionsfähig wie die Naphtolverbindungen zeigte sich das entsprechende Phenol-O-Oxychlorphosphin.

Einige Kubikzentimeter desselben, mit gut gekühltem Ammoniak zusammengebracht, lieferten ein voluminöses weisses Produkt, welches nach wiederholtem Auswaschen mit kaltem Wasser in tadelloser Reinheit erhalten wurde. Der getrocknete Körper löste sich glatt in heissem Alkohol und schied sich nach dem Erkalten desselben in glänzend weissen Blättchen darin aus. Diese schmelzen bei 189 ° C., sind unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Chloroform und können aus letzteren beiden gut umkrystallisiert werden.

Zur Stickstoffbestimmung wurde 0,1750 g Substanz angewandt, welche bei 13 ° C. und 764 mm Barometerstand 24,3 ccm, entsprechend 0,02887 g Stickstoff lieferte.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5OP\begin{cases} NH_2 \\ O \\ NH_2 \end{cases}$	
16,27 % N.	16,49 % N.

Monoamid der Diphenol-O-Phosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>P\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ NH_2. \end{matrix}$$

Diese Verbindung liefert den Beweis, dass die sekundären O-Oxychlorphosphine mit Ammoniak dieselbe Reaktionsfähigkeit besitzen wie die primären. Der durch allmähliches Eintragen des Diphenol-O-Oxychlorphosphins in gut gekühltes Ammoniak entstandene weisse Niederschlag erwies sich nach längerem Auswaschen mit kaltem Wasser als völlig rein und konnte nach dem Trocknen der Krystallisation aus Alkohol unterworfen werden. Die Verbindung schied sich nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten Nadeln aus. Diese sind unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Chloroform und besitzen den Schmelzpunkt 148 ° C. Die Analyse ergab unter Anwendung von 0,2015 g Substanz bei 16 ° C.

und 774,5 mm Barometerstand 9,7 ccm, entsprechend 0,01150 g Stickstoff.

Berechnet für: Gefunden:

$(C_6H_5O)_2P\begin{matrix}=O\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$

5,62 % N. 5,70 % N.

Eine durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrome ausgeführte Phosphorbestimmung lieferte folgende Resultate: 0,2250 g Substanz gab 0,0990 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,027675 g Phosphor.

Berechnet für: Gefunden:

$(C_6H_5O)_2P\begin{matrix}=O\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$

12,45 % P. 12,30 % P.

Diäthylester der Phenol-O-Phosphinsäure.

$$C_6H_5OP\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ =O\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieses Esters wurde 1 Molekül O-Oxychlorphosphin mit 2 Molekülen absoluten Alkohols in Wechselwirkung gebracht. Der Austausch der beiden Chloratome gegen die Alkoholreste fand nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_5OP\begin{matrix}\diagup Cl\\ -O-\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH = C_6H_5OP\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ O\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + 2\,HCl.$$

9,2 g gut gekühlter absoluter Alkohol wurde mit 21,1 g O-Oxychlorphosphin allmählich vereinigt. Die Reaktion trat sofort unter Wärme- und Salzsäureentwicklung ein.

Durch Ausschütteln mit Wasser wurde das entstandene Produkt von der Hauptmenge der gebildeten Salzsäure befreit, wobei sich der Ester als Öl abschied. Um ihn völlig von Salzsäure und Wasser zu befreien, wurde er längere Zeit in ätherischer Lösung über frisch geglühtem Kaliumcarbonat stehen gelassen. Ich erhielt sodann den

Ester nach dem Verdunsten des Äthers vollständig rein als ölige, wasserhelle Flüssigkeit. Er besitzt bei 15 ° C. das spezifische Gewicht 1,0250 und mischt sich in jedem Verhältnisse mit Äther, Alkohol und Chloroform.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

0.2110 g Substanz lieferte 0,4025 g CO_2 und 0,1260 g H_2O, entsprechend 0,1097 C und 0,014 g H.

Zu Prozenten umgerechnet: 51,99 % C und 6,63 % H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_2H_5OP \begin{cases} OC_2H_5 \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases}$	
52,17 % C und 6,52 % H.	51,99 % C und 6,63 % H.

Monoamid des Äthylesters der Phenol-O-Phosphinsäure.

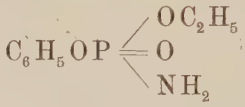
$$C_6H_5OP \begin{cases} OC_2H_5 \\ O \\ NH_2. \end{cases}$$

Durch allmähliches Vermischen von O-Phosphinsäureester mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak bildet sich schon bei mittlerer Temperatur und unter gewöhnlichem Druck das Monoamid. Demnach scheint die Umsetzungsfähigkeit des Phenol-O-Phosphinsäureesters mit Ammoniak eine grössere zu sein als die der entsprechenden Verbindungen des Naphtols, bei welchen die Reaktion erst unter Druck und bei erhöhter Temperatur eintritt. Die Verbindung bleibt in überschüssigem alkoholischen Ammoniak in Lösung und erst nach dem Einengen desselben scheidet sie sich in farblosen rhombischen Tafeln darin aus. Dieselben sind löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser, unlöslich in Äther und schmelzen bei 174 ° C.

Stickstoffbestimmung.

Die Verbrennung mit Bleichromat lieferte unter Anwendung von 0,1120 g Substanz bei 10° C. und 765 mm Barometerstand 6,6 ccm Stickstoff, entsprechend 0,00795 g.

Berechnet für: Gefunden:

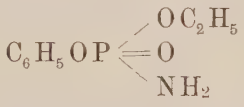


6,96 % N. 7,09 % N.

Phosphorbestimmung.

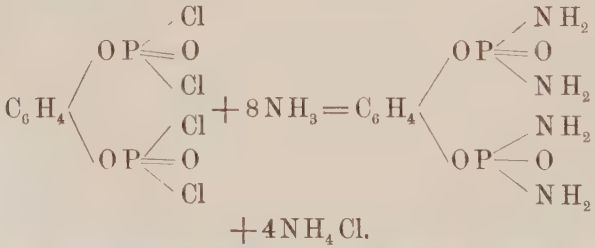
0,1735 g Substanz gaben mit Kalk im Sauerstoffstrome geglüht 0,0945 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,026389 g P.

Berechnet für: Gefunden:



15,42 % P. 15,21 % P.

Auch die O-Oxychlorphosphine der zweiwertigen Phenole (Resorcin und Hydrochinon) wirkten heftig auf konzentriertes Ammoniak ein, und es fand wahrscheinlich folgende Umsetzung statt:

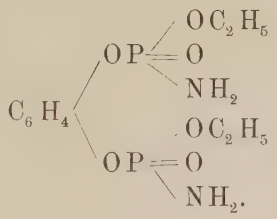


Da diese Tetramide jedoch in Wasser löslich waren, konnten sie nicht vom Chlorammonium getrennt werden und daher keine nähere Untersuchung stattfinden.

Ebenso erging es mir mit den Äthylestern dieser Gruppe, die trotz ihrer mit Ammoniak erfolgenden Um-

setzung nicht rein erhalten werden konnten, denn selbst nach monatelangem Stehen im evakuierten Exsikkator erfolgte keine Abscheidung aus ihren eingeengten alkoholischen Lösungen.

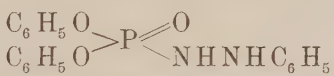
Sie besitzen wahrscheinlich folgende Zusammensetzung:



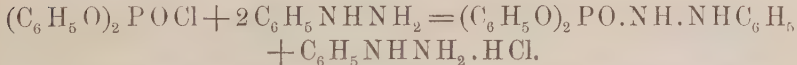
II. Einwirkungsprodukte des Phenylhydrazins auf O-Oxychlorphosphine und O-Chlorphosphine.

A. Hydrazide.

Monohydrazid der Diphenyl-Phosphinsäure.



Auf ganz ähnliche Weise wie sich die beiden Chloratome der O-Oxychlorphosphine durch Ester- oder Amidgruppen ersetzen lassen, gelingt auch ihr Austausch gegen die Reste des Phenylhydrazins. Lässt man auf 1 Molekül des sekundären Phosphins 2 Moleküle Phenylhydrazin einwirken, so findet eine Reaktion nach folgender Gleichung statt:



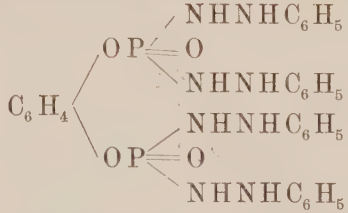
Es wurden daher zur Darstellung des Hydrazides 5,3 g Diphenyl-O-Oxychlorphosphin einerseits und 4,3 g Phenylhydrazin andrerseits in viel Äther gelöst und beide unter beständigem Umrühren allmählich vereinigt. Die

sofort eintretende Reaktion hatte nach mehrstündigem Stehen ihr Ende erreicht. Der abgeschiedene dicke, weisse Niederschlag, bestehend aus salzsaurem Phenylhydrazin und dem Hydrazid wurde auf einem glatten Filter gesammelt und so lange mit Äther ausgewaschen, bis derselbe vollständig farblos wieder ablief. Um das Hydrazid zu isolieren, wurde der getrocknete Niederschlag so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis nichts mehr in Lösung ging und im Filtrat keine Salzsäure mehr nachgewiesen werden konnte. Den Rückstand bildete das in Wasser unlösliche Hydrazid, während das salzsaure Phenylhydrazin sich vollständig aufgelöst hatte. Auch aus dem ätherischen Filtrat schied sich beim Verdunsten desselben ein Teil des Hydrazides ab, welches nach seiner Abscheidung völlig unlöslich in Äther und mit dem zuerst erhaltenen vollständig identisch war. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich das Monohydrazid in glänzend weissen Nadeln, welche in Äther und Wasser unlöslich sind und bei 150—151 ° C. schmelzen.

Zur Analyse wurden 0,1485 g Substanz angewandt, welche bei 15 ° C. und 768 mm Barometerstand 10,5 mm Stickstoff lieferten. Zu Prozenten umgerechnet: 8,36 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5O)_2=P-NHNHC_6H_5$	
8,23 % N.	8,36 % N.

Tetrahydrazid der Resorcin-O-Phosphinsäure.



Um diese Verbindung zu erhalten, liess ich 1 Molekül Resorcin-O-Oxychlorphosphin auf 8 Moleküle Phenyl-

hydrazin unter den gleichen Bedingungen auf einander einwirken, welche zur Darstellung des Monohydrazides der Diphenol-O-phosphinsäure nötig waren. Nach mehreren Stunden war die Reaktion beendet, und der weisse voluminöse Niederschlag, ein Gemisch vom Tetrahydrazid und salzsaurem Phenylhydrazin, konnte abfiltriert, getrocknet und durch Auslaugen mit Wasser vom salzsauren Phenylhydrazin getrennt werden. Ein Teil der neuen Verbindung befand sich noch in Lösung im ätherischen Filtrat und wurde durch Einengen desselben erhalten. Nachdem dieselbe einmal abgeschieden war, konnte sie durch Äther nicht wieder in Lösung gebracht werden.

Das Tetrahydrazid ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich dagegen in Alkohol und wird aus letzterem in schwach gelblichen Nadeln ausgeschieden. Es schmilzt konstant bei 105 ° C.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs lieferte 0,1370 g Substanz bei 16 ° C. und 7,75 mm Barometerstand 20,2 ccm, entsprechend 0,024 g N. Umgerechnet auf Prozente: 17,51 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4<^{OPO(NHNHC_6H_5)_2}_{OPO(NHNHC_6H_5)_2}$	
17,77 % N.	17,51 %.

Phosphorbestimmung.

Zur Bestimmung des Phosphors schmolz ich die Substanz mit einem Gemenge von chlorsaurem Kalium und kohlensaurem Natrium und erhielt folgende Zahlen:

0,2130 g Substanz gab 0,0738 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,02062 g P.

In Prozenten ausgedrückt: 9,68 % P.

Berechnet:	Gefunden:
9,84 % P.	9,68 % P.

B. Hydrazone.

Hydrazon des α-Naphtol-O-Chlorphosphins

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7OP{=}N{-}NHC_6H_5.$$

Schon Ph. Kunz[1] versucht analog der Darstellungsweise der Hydrazide des α- und β-Naphtol-O-Oxychlorphosphins zu den Hydrazonen des α- und β-Naphtol-O-Chlorphosphins zu gelangen, er erhielt jedoch nur negative Resultate. Ich wandte daher das Oster'sche Verfahren[2] zur Herstellung ähnlicher Verbindungen, z. B. $C_6H_5{-}P{=}N{-}NHC_6H_5$, an, welches auch Hofmann[3] bei der Darstellung der analogen Parakresol- und Phenolverbindungen geleitet hatte. Demnach tritt 1 Molekül Phenylhydrazin mit 1 Molekül des O-Chlorphosphins zusammen, indem die beiden Amidwasserstoffatome des Phenylhydrazins mit den beiden Chloratomen des O-Chlorphosphins als Salzsäure austreten, welche sich mit 2 weiteren Molekülen Phenylhydrazin unter Salzbildung vereinigen. 1 Molekül O-Chlorphosphin tritt daher mit 3 Molekülen Phenylhydrazin unter folgender Gleichung in Wechselwirkung:

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7OP{<}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 3(NH_2NC_6H_5) = \alpha\text{-}C_{10}H_7OP{=}N{-}NHC_6H_5 + 2(NH_2NHC_6H_5 . HCl).$$

Zur Darstellung des Hydrazons des α-Naphtol-O-Chlorphosphins wurden 7,3 g α-Naphtol-O-Chlorphosphin (1 Mol.) mit 9,7 g Phenylhydrazin (3 Mol.), beide in viel wasserfreiem Äther gelöst, allmählich vereinigt. Es schied sich sofort ein voluminöser weisser Niederschlag ab, welcher nach einigem Stehen abfiltriert und getrocknet wurde. Die Untersuchung desselben ergab nur salzsaures Phenylhydrazin mit geringen Spuren des Hydrazons. Dasselbe konnte von ersterem nicht getrennt werden, da es

[1] Inaugural-Dissertation, Rostock 1894.

[2] Ann. d. Chemie 270.

[3] Inaugural-Dissertation, Rostock 1895.

nach Zusatz von Wasser in Lösung ging und in Äther unlöslich war. Die Hauptmenge des Hydrazons musste also im Filtrat enthalten sein. Nachdem dasselbe durch Destillation bis zur Hälfte eingeengt worden war, schied sich die Verbindung als weisser pulveriger Niederschlag aus, welcher auf einem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. Lässt man dagegen das ätherische Filtrat in offener Schale verdunsten, so scheidet sich das Hydrazon nicht als weisser pulveriger Niederschlag, sondern als zähe, gelbliche Masse aus, welche nur sehr schwer getrocknet und nicht vom anhaftenden freien Phenylhydrazin befreit werden kann. Nach seiner Abscheidung aus Äther lässt sich das Hydrazon von ihm nicht wieder in Lösung bringen. Ferner ist es unlöslich in Essigäther, wogegen es von Wasser und Alkohol gelöst wird, jedoch aus diesen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden kann, da durch dieselben eine teilweise Zersetzung eintritt. Der weisse mikrokrystallinische Körper, welcher bei 122 ° C. schmilzt, ist nicht beständig, denn schon nach einigen Wochen begann er unter Rotfärbung sich zu zersetzen.

Eine Stickstoffbestimmung hiervon ergab folgende Resultate:

0.1410 g Substanz lieferte bei 15,2 ° C. und 773 mm Barometerstand 11,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
α-$C_{10}H_7OP=N-NHC_6H_5$	
10,0% N.	9,95 % N.

Bei einigen Versuchen, den Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, machte ich dieselben Erfahrungen wie Fr. Hofmann und Oster bei ähnlichen Verbindungen. Ich erhielt nicht einmal annähernd richtige Resultate, was darin zu suchen ist, dass die Verbindung sehr schwer völlig verbrennt.

Hydrazon des β-Naphtol-O-Chlorphosphins.

$$\beta\text{-}C_{10}H_7OP=N-NHC_6H_5.$$

Diese Verbindung unterscheidet sich nur in Wenigem von der vorigen. Ihre Herstellungsweise ist derselben analog, indem 1 Molekül β-Naphtol-O-Chlorphosphin mit 3 Molekülen Phenylhydrazin in Wechselwirkung treten. Das Hydrazin ist ein weisser mikrokrystallinischer Körper, welcher bei 152 ° C. schmilzt, in Äther und Essigäther unlöslich, jedoch in Wasser und Alkohol löslich ist. Ebenso lässt es sich aus seinen Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren. Dagegen scheint dieses Hydrazon etwas beständiger zu sein als das vorige, da erst nach einigen Monaten eine schwache Rotfärbung, der Beginn der Zersetzung, eintrat. Zur Bestimmung des Stickstoffes wurden 0,1570 g Substanz angewandt, welche bei 13 ° C. und 771 mm Barometerstand 13,3 ccm Stickstoff lieferten.

Diese auf Prozente umgerechnet geben 10,15 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$\beta\text{-}C_{10}H_7OP=N-NHC_6H_5$	
10,0 % N.	10,15 % N.

Dihydrazon des Resorcin-O-Chlorphosphins.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OP=N-NHC_6H_5\\OP=N-NHC_6H_5.\end{matrix}$$

Auf die O-Chlorphosphine der zweiwertigen Phenole wirkt Phenylhydrazin in ähnlicher Weise ein wie auf die O-Chlorphosphine des Naphtols. Jedoch traten in diesem Falle mit 1 Molekül des O-Chlorphosphins die doppelte Anzahl Moleküle Phenylhydrazin, also sechs, in Wechselwirkung, was durch folgende Gleichung ausgedrückt wird.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OPCl_2\\OPCl_2\end{matrix}+6\,C_6H_5NHNH_2=$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}OP=N-NHC_6H_5\\OP=N-NHC_6H_5\end{matrix}+4\,C_6H_5NHNH_2HCl.$$

Die Darstellung des Resorcin-O-Chlorphosphins verlief bei mir nicht so glatt, wie sie von W. Knauer[1] angegeben wurde. Nachdem ich nach Vorschrift das Gemenge von Resorcin und Phosphortrichlorid am Rückflusskühler kurze Zeit erhitzt hatte, schied sich eine voluminöse weisse Masse aus, welche auch bei weiterem Erhitzen nicht verschwand. Ich filtrierte daher vor der Fraktion des Reaktionsproduktes diesen Niederschlag ab und erhielt dann auch das O-Chlorphosphin vollständig rein. Da ich chemisch reine Reagentien angewandt hatte, so konnte diese unlösliche weisse Masse nur durch Anziehung von Feuchtigkeit entstanden sein. Man vermeide daher bei der Darstellung des Chlorphosphins jedwedes Hinzutreten von Wasserdampf.

Die berechneten Mengen Resorcin-O-Chlorphosphin (1 Mol.) und Phenylhydrazin (6 Mol.) wurden, nachdem sie in viel wasserfreiem Äther gelöst worden waren, unter Eiskühlung langsam vereinigt. Es schieden sich sofort grössere Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin aus, sodass der ganze Kolbeninhalt zu einem weissen Brei erstarrte. Nach etwa einstündigem Stehen im geschlossenen Kolben wurde derselbe abfiltriert und das ätherische gelblich gefärbte Filtrat durch Destillation bis zur Hälfte eingeengt, woraus sich dann sofort die Hauptmenge des Hydrazons als weisses mikrokrystallinisches Pulver abschied. Da das Filtrat sich als völlig chlorfrei erwiesen hatte, so erhielt ich die neue Verbindung nach dem Abfiltrieren und häufigem Auswaschen mit wasserfreiem Äther vollständig rein. Durch weiteres Einengen des Filtrates wurden noch kleine Mengen des Hydrazons als zähe zerfliessliche Masse abgeschieden, welche sich nur sehr schwer von anhaftendem freien Phenylhydrazin trennen liessen. Versuche, das Hydrazon aus heissem absoluten Alkohol

[1] Inaugural-Dissertation, Rostock 1894.

umzukrystallisieren, scheiterten an seiner Zersetzlichkeit. In Äther und Essigäther ist es unlöslich und schmilzt bei 108° C. Es zersetzt sich wie die analoge Verbindung vom α-Naphtol schon nach einigen Wochen unter Rotfärbung.

I. Stickstoffbestimmung.

0,1385 g Substanz gaben bei 14° C. und 772 mm Barometerstand 17,2 ccm Stickstoff.

Auf Prozente umgerechnet: 14,87 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4<\begin{matrix}OP=N-NHC_6H_5\\OP=N-NHC_6N_5\end{matrix}$	
14,66 % N.	14,87 % N.

II. Phosphorbestimmung.

0,1050 g Substanz, welche durch ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und kohlensaurem Natrium oxydiert wurden, gaben 0,0605 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,01689 g P.

Berechnet auf Prozente: 16,08 % P.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4<\begin{matrix}OP=N.NHC_6H_5\\OP=N.NHC_6H_5\end{matrix}$	
16,23 % P.	16,08 % P.

Dihydrazon des Hydrochinon-O-Chlorphosphins.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OP=N-NHC_6H_5\\OP=N-NHC_6H_5\end{matrix}$$

1 Molekül Hydrochinon-O-Chlorphosphin und 6 Moleküle Phenylhydrazin, in ätherischer Lösung mit einander vereinigt, lieferten einen der vorhergehenden Verbindung ähnlichen Körper. Das Hydrazon, welches sich ebenfalls im ätherischen Filtrat befand, schied sich nach dem Einengen desselben als weisses mikrokrystallinisches Pulver aus. Die mit Äther gewaschene und getrocknete Verbindung war mit Äther und Essigäther nicht wieder

in Lösung zu bringen und schmilzt bei 162 ° C. Das Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, worin es löslich war, verlief ebenso erfolglos, wie bei der entsprechenden Resorcinverbindung. Allerdings ist es weniger unbeständig als diese, denn erst nach einigen Monaten zeigten sich Spuren von Zersetzung. Es ist in dieser Beziehung dem Hydrazon des β-Naphtol-O-Chlorphosphin ähnlich.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Resultate:

0,1540 g Substanz lieferte bei 13,8 ° C und 776 mm Barometerstand 18,9 ccm Stickstoff.

Zu Prozenten umgerechnet: 14,75 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4<^{OP=N-NHC_6H_5}_{OP=N-NHC_6H_5}$	
14,66 % N.	14,75 % N.

Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich auch in dieser Verbindung nur schwer bestimmen.

III. Einwirkung des Diphenyl-O-Oxychlorphosphins auf sekundäre aliphatische Amine.

Infolge der Reaktionsfähigkeit, welche Ammoniak mit einer Reihe von O-Oxychlorphosphinen zeigte, lag die Vermutung nahe, dass die substituirten Amine ganz entsprechende Produkte liefern würden. Ich liess daher einige sekundäre Amine auf Diphenyl-O-Oxychlorphosphin einwirken, wodurch diese Vermutung auch ihre Bestätigung fand. Da nur ein ersetzbares Chloratom im sekundären Oxychlorphosphin vorhanden war, so liess ich auf 1 Molekül

desselben 2 Moleküle des sekundären Amins einwirken, wodurch eine Reaktion im folgenden Sinne stattfand.

$$(C_6H_5O)_2:P\overset{O}{Cl} + 2\,NH(C_2H_5)_2 = (C_6H_5O)_2:P\overset{O}{N(C_6H_5)_2} + NH(C_2H_5)_2.HCl.$$

Die Vertreter dieser Reihe werden durch Kochen mit Säuren und wässrigem Alkali nicht angegriffen, während sie durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge in ihre Komponenten gespalten werden.

Diäthylamid der Diphenyl-Phosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix} O \\ N \end{matrix}\!\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5. \end{matrix}$$

13,5 g Diphenyl-O-Oxychlorphosphin wurden mit 7,3 g Diäthylamin unter beständigem Umrühren allmählich vereinigt. Um die Heftigkeit der Reaktion zu vermindern, wurden beide vorher mit grösseren Mengen wasserfreien Äthers verdünnt und gekühlt. Der ganze Kolbeninhalt erstarrte sofort zu einem weissen Krystallmagma von salzsaurem Diäthylamin. Nach einstündigem Stehen wurde filtriert, mit Äther ausgewaschen und das ätherische Filtrat einer näheren Untersuchung unterworfen. Dasselbe erwies sich noch nicht als chlorfrei; ausserdem schieden sich nach einigem Stehen neue Mengen salzsauren Diäthylamins aus. Die Reaktion schien demnach noch nicht vollendet, weshalb ich das Filtrat 24 Stunden sich selbst überliess. In der nun abfiltrierten ätherischen Lösung konnte kein Chlor mehr nachgewiesen werden. Nach dem Verdunsten des Äthers auf dem Wasserbade blieb die neue Verbindung als farbloses Öl zurück, welches sich nicht mit Wasser mischte, sondern in demselben zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte. Diese löste sich nach dem Trocknen sehr leicht in Alkohol, Essigäther und Äther und wurde aus letzterem in schönen farblosen

Blättchen erhalten, welche bei 55° C. schmelzen, einen schwachen Geruch nach getrockneten Gräsern besitzen und in Wasser vollständig unlöslich sind.

Stickstoffbestimmung.

0,1300 g Substanz gab bei 12° C. und 758 mm Barometerstand 5,2 ccm Stickstoff.

Zu Prozenten umgerechnet: 4,72 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix} O \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$	
4,59 % N.	4,72 % N.

Phosphorbestimmung.

Mit Kalk im Sauerstoffstrome geglüht, erhielt ich folgende Zahlen:

0,1610 g Substanz gab 0,0571 g $Mg_2P_2O_7$. entsprechend 0,01596 g P.

Umgerechnet zu Prozenten: 9,91 % P.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5O)_2 = P\!<\!\!\begin{matrix} O \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$	
10,16 % P.	9,91 % P.

Diisobutylamid der Diphenyl-Phosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix} O \\ N\!<\!\!\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9. \end{matrix} \end{matrix}$$

Entsprechend der Diäthylverbindung liess ich 2 Moleküle Diisobutylamin mit 1 Molekül Diphenyl-O-Oxychlorphosphin in ätherischer Lösung auf einander einwirken. Auch diese Mischung musste ich 24 Stunden stehen lassen, ehe die Reaktion völlig beendet war. Das chlorfreie ätherische Filtrat, auf dem Wasserbad verdunstet, hinterliess die neue Verbindung als farbloses Öl, welches nach einiger Zeit, schneller durch Zusatz kalten Wassers er-

starrte. Dies Amid löst sich leicht in Alkohol, Essigäther und Äther und krystallisierte aus letzterem in farblosen Blättchen, welche mit denen der entsprechenden Diäthylverbindung isomorph sind und einen schwachen Geruch nach getrockneten Gräsern besitzen.

Es schmilzt bei 124° C.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Zahlen:

0,1550 g angewandte Substanz lieferte bei 15° C. und 765 mm Barometerstand 7,3 ccm Stickstoff.

Zu Prozenten umgerechnet: 5,54 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5O)_2=P<^{O}_{N(C_4H_9)_2}$	
5,36 % N.	5,54 % N.

Phosphorbestimmung.

Die Oxydation des Phosphors wurde durch Glühen von Kalk im Sauerstoffstrome bewirkt.

0,1595 g Substanz lieferte 0.0476 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0133 g P.

Auf Prozente umgerechnet: 8,34 % P.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5O)_2P<^{O}_{N(C_4H_9)_2}$	
8,58 % P.	8,34 % P.

Diisopropylamid der Diphenyl-Phosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}>P<\begin{matrix} O \\ N<\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7. \end{matrix} \end{matrix}$$

Die Anfangsglieder der sekundären Amine mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen vereinigen sich mit Diphenyl-O-Oxychlorphosphin zu flüssigen Verbindungen, während diejenigen mit gerader Anzahl, z. B. die beiden vorhergehenden, krystallisierte Körper bilden. Die Bil-

dungsweise dieses Körpers ist derjenigen der entsprechenden Diäthylverbinduug analog. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb er als schwach gelblich gefärbtes Öl, welches nicht unzersetzt zu destillieren war. Bei 20 mm Barometerstand trat schon unter 100° C. die Zersetzung unter Bildung weisser Nebel ein.

Eine vor dem Fraktionieren ausgeführte Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Zahlen:

0,1490 g Substanz lieferte bei 14° C. und 772,9 mm Barometerstand 6,3 ccm Stickstoff.

Umgerechnet zu Prozenten: 5,09 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8H_5O)_2 = P\begin{cases} O \\ N(C_3H_7)_2 \end{cases}$	
4,20 % N.	5,05 % N.

Der gefundene Überschuss an Stickstoff rührt jedenfalls von Spuren freien Diisopropylamins her, welche, da die Verbindung sich nicht destilliren liess, nicht entfernt werden konnten.

Einige Versuche, letztere Verbindungen aus dem von Stokes[1] und auch von mir dargestellten Monoamid der Diphenyl-O-Phosphinsäure darzustellen, missglückten. Die Reaktion sollte nämlich nach folgender Gleichung verlaufen:

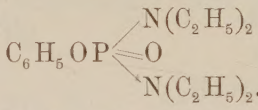
$$(C_6H_5O)_2 : P\begin{cases} O \\ NH_2 \end{cases} + JC_2H_5 = (C_6H_5O)_2 : P\begin{cases} O \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases} + 2HJ.$$

Das mit der berechneten Menge Jodäthyl und verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler gekochte Monoamid blieb selbst nach mehrstündiger Behandlung vollständig unangegriffen. Es wurde daher mit alkoholischem

[1] Ber. 26. (1893) IV. 755.

Alkali und Jodäthyl im geschlossenen Rohre einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Hierbei hatte, nach dem entsandenen Jodnatrium zu schliessen, eine Einwirkung stattgefunden, jedoch nicht im gewünschten Sinne. Das Amid wurde nämlich in Ammoniak, Phosphorsäure und Phenol gespalten, welch letzteres mit dem Jodalkyl Phenetol bildete.

Einwirkungsprodukte des Diäthylamins auf Phenol-O-Oxychlorphosphin.



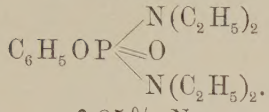
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1 Molekül Phenol-O-Oxychlorphosphin mit 4 Molekülen Diäthylamin in ätherischer Lösung langsam vereinigt. Es schieden sich sofort grössere Mengen salzsauren Diäthylamins aus, welche nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und mit Äther ausgewaschen wurden. Nach dem Verdampfen des ätherischen Filtrats blieb die Verbindung als schwach gelbes Öl, welches jedoch nicht, wie die entsprechende sekundäre Verbindung, zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Öl lässt sich nicht ohne Zersetzung fraktionieren und färbt sich nach längerem Stehen an der Luft etwas dunkler. Gegen wässrige Alkalien ist es völlig beständig und lässt sich daher durch Ausschütteln mit denselben vom nachträglich ausgeschiedenen salzsauren Diäthylamin befreien. Durch öfteres Waschen mit kaltem Wasser und Ausziehen mit Äther wird es nach dem Verdunsten desselben und nach dem Trocknen im Exsikkator fast rein erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Resultate:

0,2660 g Substanz lieferte bei 25° C. und 762,5 mm Barometerstand 24,3 ccm, entsprechend 0,02567 g N.

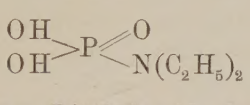
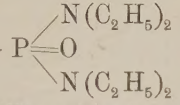
Zu Prozenten umgerechnet: 9,70 % N.

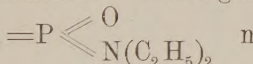
Berechnet für: Gefunden:



9,85 % N. 9,70 % N.

Analog der Darstellungsweise der Mono- und Diamido-orthophosphorsäure, welche von Stokes[1] durch Verseifen des Amides der Diphenyl-Phosphinsäure resp. des Diamides der Phenol-O-Phosphinsäure mit kaustischem Alkali erhalten wurde, versuchte ich die Verbindungen

 und 

aus dem Diäthylamid der Diphenyl-Phosphinsäure resp. aus dem der primären Verbindung herzustellen. Zu diesem Zweck erhitzte ich beide mit wässrigem Alkali am Rückflusskühler, sie blieben jedoch selbst nach zehnstündigem Kochen unangegriffen. Längeres Kochen mit alkoholischem Alkali bewirkte eine totale Spaltung, nämlich so, dass von der vielleicht vorübergehend entstandenen Verbindung  noch der Aminrest abgespalten wurde. Die Untersuchung ergab daher neben Phenolkalium noch phosphorsaures Kalium und freies Diäthylamin.

---

[1] Ber. 26 (1893) IV. p. 755; 27 (1894) I. p. 565.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.